

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-109000

⑫ Int. Cl.³
G 21 K 4/00
G 03 B 41/16

識別記号

庁内整理番号
6656-2G
7036-2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 放射線像変換方法

⑮ 発明者 中村隆

神奈川県足柄上郡開成町宮台79
8番地富士写真フィルム株式会
社内

⑯ 特 願 昭57-218394

⑰ 出 願 昭57(1982)12月15日

⑱ 発明者 高橋健治

神奈川県足柄上郡開成町宮台79
8番地富士写真フィルム株式会
社内

⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

⑳ 代 理 人 弁理士 柳川泰男

明 細 書

1. 発明の名称

放射線像変換方法

2. 特許請求の範囲

1. (i) 被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を、500nmの励起波長における発光強度が600nmの励起波長における発光強度よりも大きい輝度励起スペクトルを有する二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体を含有する放射線像変換パネルに吸収させる工程；

(ii) 該パネルに、400nm～550nm(ただし、550nmは含まない)の波長領域の電磁波を照射することにより、該パネルに蓄積されている放射線エネルギーを蛍光として放出させる工程；

(iii) この蛍光を検出する工程；

を含むことを特徴とする放射線像変換方法。

2. 上記電磁波が、A r i オ ン レ ー ザ ー 光であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の

放射線像変換方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、放射線像変換方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体を使用する放射線像変換方法に関するものである。

従来、放射線像を画像として得る方法としては、銀塩感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙(増感スクリーン)とを組合わせた、いわゆる放射線写真法が利用されている。上記従来放射線写真法にかわる方法の一つとして、たとえば、米国特許第3,859,527号明細書および特開昭55-12145号公報等に記載されているような輝度性蛍光体を利用する放射線像変換方法が知られている。この方法は、被写体を透過した放射線、あるいは被検体から発せられた放射線を輝度性蛍光体に吸収させ、そのうちにこの蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波(励起光)で時系列的に励起することにより、蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍

光（輝光発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読取って電気信号を得、この電気信号を画像化するものである。

上記の放射線像変換方法において使用される輝光性蛍光体としては、前者の米国特許第3,859,527号明細書には、セリウムおよびサマリウム賦活硫化ストロンチウム蛍光体（ $SrS:Ce, Sm$ ）、ユーロビウムおよびサマリウム賦活硫化ストロンチウム蛍光体（ $SrS:Eu, Sm$ ）、エルビウム賦活二酸化トリウム蛍光体（ $ThO_2:Er$ ）、およびユーロビウムおよびサマリウム賦活酸化ランタン蛍光体（ $La_2O_3:Eu, Sm$ ）等の輝光性蛍光体が開示されている。

また、後者の特開昭55-12145号公報には、使用される輝光性蛍光体として、アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物系蛍光体（ $Ba^{2+}x, M^{2+}x) Fx: y A$ （ただし、 M^{2+} は Mg, Ca, Sr, Zn 、および Cd のうちの少なくとも一つ、 X は Cl, Br 、および I のうちの少なくとも

一つ、 A は $Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb$ 、および Er のうちの少なくとも一つ、そして x は、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 y は、 $0 \leq y \leq 0.2$ である）が開示されている。

上記放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法を利用した場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富なX線画像を得ることができるという利点がある。従って、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影などの直接医療用放射線撮影において利用価値が非常に高いものである。

ところで、上記放射線像変換方法は、上述のように非常に有利な画像形成方法であるが、この方法においても人体の被曝線量を更に低減させるために、その感度のより一層の向上が望まれる。ただし、放射線の照射対象が特に人体である場合には、感度の向上の程度は必ずしも飛躍的である必要はなく、その程度が大幅でなくとも感度の実質的な向上は、人体に与える影響を考えると大きな意味がある。

放射線像変換方法において感度は、基本的には使用する蛍光体の輝光強度に依存するものである。一般には、励起光の励起波長を、用いる蛍光体の輝光励起スペクトルのピーク波長に近づけるほど得られる感度は高くなるが、これに対して鮮鋭度は、励起波長を輝光励起スペクトルのピーク波長から遠ざけるほど高くなる傾向にある。従って、高感度の放射線像変換方法を得るためには、輝光強度の大きな蛍光体を用い、かつこの輝光性蛍光体と組み合わせて用いる励起光として、その励起波長が輝光励起スペクトルのピーク波長にできる限り近いような励起光を利用することが望まれる。

たとえば、放射線像変換方法に利用される輝光性蛍光体として代表的な二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体（ $BaFBr:Eu^{2+}$ ；上記特開昭55-12145号公報に開示されている蛍光体で、その組成式において $x=0$ である蛍光体）は、390nm付近に放射される蛍光（輝光発光）の輝度が高く、実用性の非常に高いも

のである。従来より、この蛍光体の輝光励起スペクトルは、800nm付近で発光強度が最大となることが知られている。

上記蛍光体を利用する放射線像変換方法においては、前述のように感度を高めることによって被写体の被曝線量をできる限り低くするために、通常、輝光励起スペクトルのピーク波長に近い励起波長、すなわち800nm前後の励起波長を有する励起光が用いられている。

放射線像変換方法において輝光性蛍光体は、通常、放射線像変換パネルに含有された形態で用いられる。この放射線像変換パネルは、実質的に支持体と、その片面に設けられた蛍光体を分散状態で含有支持する蛍光体層とからなるものである。

この方法で使用される放射線像変換パネル自体は、放射線による照射、および励起光の照射によっても殆ど変質することがないため、長期間にわたって繰り返し使用することができる。ただし、たとえば特開昭56-11392号公報に開示されているように、実際の使用においては励起光の

走査だけではパネルに蓄積している放射線エネルギーが十分に放出し尽されないので、残存する放射線エネルギーを消去するために走査後に（あるいは、次に使用する前に）用いる蛍光体の輝尽発光の励起波長領域の光をパネルに照射することが行なわれている。

しかしながら、前記の500nmの励起波長における発光強度が600nmの励起波長における発光強度よりも小さい輝尽励起スペクトルを有する従来の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体を用いた場合には、放射線像変換パネルに残存している放射線エネルギーは、上記のような消去操作を施しても完全に消去されず、未消去の放射線エネルギーが時間の経過とともに再び励起光の照射によって読み出し可能となる傾向がある。この現象の発生理由としては、次に述べるような理由が考えられる。

すなわち、放射線像変換パネルの蛍光体に放射線エネルギーが蓄積されている状態は、換言すれば、蛍光体のなかの多数の電子がいくつかの捕獲

準位 (trap level) に捕えられた状態にあることを意味する。このような準安定状態にある電子の大部分は、励起光および消去用の光の照射により光を放出しながら基底状態に戻るが、一部の電子は、励起光および消去用の光の照射によっても容易に基底状態などに戻りにくい捕獲準位 (trap level) に捕えられているため、そのような光の照射を受けたのちも依然として準安定状態に維持される。しかしながら、そのような捕獲準位にある電子も、時間が経過するにつれて、励起光の照射によってエネルギーが放出されやすい捕獲準位に移動するため、光を放出して基底状態に戻ることが容易になり、前記のような現象が発生するものと考えられる。

上記のような現象が発生した場合には、放射線像変換パネルに消去操作を施しても、そのパネルを次に使用したときに、残存していた放射線エネルギーが新たにパネルに蓄積された放射線エネルギーと一緒に放出されるとの現象、すなわち、いわゆる「残像の浮き上がり」が生じるとの問題が

ある。この残像の浮き上がりは、次に同じパネルを使用する際にノイズを生じる原因となるため、その発生をできるだけ防ぐ必要があるが、通常の消去操作のみではその充分な回避は困難である。従って、残像の浮き上がりを消去操作のみによって防ぐためには、たとえば、繰り返し消去操作を行なうなどの複雑な作業が必要となり、放射線像変換方法の有効性を損じる結果となる。

従って、一度の消去操作によって、パネルに残存している放射線エネルギーがのちに実質的に残像の浮き上がりを生じさせない程度に消去されることが望ましい。すなわち、蛍光体に蓄積されているエネルギーの全部もしくは少なくとも大部分が、蛍光体の輝尽発光の励起波長領域の光によって容易に放出されることが望ましい。

前記の放射線像変換方法において、放射線像変換パネルに蓄積されている放射線像を電気信号として得るためには、この放射線像を有する蛍光の光電的読取り操作を行なうが、この光電的読取り操作は一般に、先読み操作と本読み操作とから構

成される。すなわち、先読み操作において、パネルを弱い光で走査して蓄積されている放射線像の一部を読み出すことにより、本読み操作で適切な濃度およびコントラストを有する画像が得られるように信号処理条件を設定する。この信号処理条件設定のための制御回路には、すでに先読み走査と本読み走査におけるレーザー光の強度比、それに対してパネルから放射される輝尽発光の光量比などの値が入力されている。次に、本読み操作において、パネルを強い光で走査することにより、蓄積されている放射線像を読み出して得られる電気信号をこの条件に従って自動的に信号処理することが一般的に行なわれている。

以上のような操作においては、前記の従来の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体が退行性 (フェーディング) 現象を示す傾向があることが問題となる。すなわち、蛍光体に放射線を照射したのち時間が経過するにつれて、その輝尽励起スペクトルの形状が変化する傾向がある。この経時変化した輝尽励起スペクトルでは、特に

600nmより長波長側における発光強度の低下が大きくなる。それと同時に、時間が経過するにつれて、先読み操作と本読み操作に対する輝度発光の光量比が異なってくる。

すなわち、退行性現象により、上述の先読み操作で電気信号に変換される輝度発光量(読み出し値)と本読み操作で電気信号に変換される輝度発光量との比率が時間の経過とともに変化し、その結果、撮影時間が入力されなかった場合または予め想定した時間と異なる時間に読出操作を行なった場合には信号処理が適切に行なわれないことがあり、この理由により好適な濃度およびコントラストを有する画像が得られない結果が発生する。従って、放射線像変換方法に使用される輝度性蛍光体としては、先読み操作における発光量と本読み操作における発光量との比率ができる限り経時変化を起さないものであることが望まれる。

従って、本発明は、感度の向上した放射線像変換方法を提供することをその目的とするものである。

を含むことを特徴とする本発明の放射線像変換方法により達成することができる。

すなわち、本発明者の検討によれば、500nmの励起波長における発光強度が600nmの励起波長における発光強度よりも大きいような輝度励起スペクトルを有する二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体を使用し、かつ励起光として400nm~550nm(ただし、550nmは含まない)の波長領域の電磁波を用いる放射線像変換方法は、従来の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体を用いた放射線像変換方法に比較して高感度であることが判明した。

また、本発明の放射線像変換方法においては、パネルに残存している放射線エネルギーを消去したのちの残像の浮き上がりが実質的に発生することがない。すなわち、一度の消去操作で実質的な影響が出ない程度に、パネルに残存している放射線エネルギーを除去することができるため、次にこのパネルを使用する場合に予め残像の消去操作を行なうことなくとも、残像によるノイズの発生

また、本発明は、残像の浮き上がりが実質的に発生することのない放射線像変換方法を提供することその目的とするものである。

さらに、本発明は、その他の画像特性が向上した放射線像変換方法を提供することその目的とするものである。

上記の目的は、

i)被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を、500nmの励起波長における発光強度が600nmの励起波長における発光強度よりも大きい輝度励起スペクトルを有する二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体を含有する放射線像変換パネルに吸収させる工程;

ii)該パネルに、400nm~550nm(ただし、550nmは含まない)の波長領域の電磁波を照射することにより、該パネルに蓄積されている放射線エネルギーを蛍光として放出させる工程;

iii)この蛍光を検出する工程;

が殆ど見られない。

さらに、本発明の放射線像変換方法に用いられる蛍光体は、撮影後の経時変化によってその輝度励起スペクトルの形状が変わることがない。また退行によって輝度発光強度が変化することもあまりない。従って、得られた情報を画像化した場合に、退行性現象の発生によって先読み操作における発光量と本読み操作における発光量との比率が異なることにより、蛍光を読み取って得られた電気信号が最適な信号処理条件で信号処理されないことに起因して生じる画質の低下を防ぐことができる。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明は、輝度性蛍光体を利用する放射線像変換方法における輝度性蛍光体として、500nmの励起波長における発光強度が600nmの励起波長における発光強度よりも大きい輝度励起スペクトルを有する二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体を使用し、さらに励起光として、400nm~550nm(ただし、550nm

は含まない)の波長領域の電磁波を用いることにより、放射線像変換方法における上記諸特性の顕著な向上を実現するものである。

上記のような諸特性の向上した本発明の放射線像変換方法を、第1図に示す概略図を用いて具体的に説明する。

第1図において、11はX線などの放射線発生装置、12は被写体、13は二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体を含有する放射線像変換パネル、14は放射線像変換パネル13上の放射線エネルギーの蓄積像を蛍光として放射させるための励起源としての光源、15は放射線像変換パネル13より放射された蛍光を検出する光電変換装置、16は光電変換装置15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を表示する装置、18は光源14からの反射光を透過させないで放射線像変換パネル13より放射された蛍光のみを透過させるためのフィルター、そして19は放射線像変換パネル13に残存している放射線エネルギーを除去

するための光源である。

なお、第1図は被写体の放射線透過像を得る場合の例を示しているが、被写体12自体が放射線を発するもの(本明細書においてはこれを被検体という)である場合には、上記の放射線発生装置11は特に設置する必要はない。また、光電変換装置15～画像表示装置17までは、放射線像変換パネル13から蛍光として放射される情報を何らかの形で画像として再生できる他の適当な装置に変えることもできる。

第1図に示されるように、被写体12に放射線発生装置11からX線などの放射線を照射すると、その放射線は被写体12をその各層の放射線透過率に比例して透過する。被写体12を透過した放射線は、次に放射線像変換パネル13に入射し、その放射線の強弱に比例して放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収される。すなわち、放射線像変換パネル13上には放射線透過像に相当する放射線エネルギーの蓄積像(一種の潜像)が形成される。

次に、放射線像変換パネル13に光源14を用いて400nm～550nm(ただし、550nmは含まない)の波長領域の電磁波を照射すると、放射線像変換パネル13上に形成された放射線エネルギーの蓄積像は、蛍光として放射される。この放射される蛍光は、放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例している。この蛍光の強弱で構成される光信号を、たとえば、光電子増倍管などの光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によって画像として再生し、画像表示装置17によってこの画像を表示する。一方、蛍光を放射した放射線像変換パネル13には、光源19からの光を照射してパネル13に残存している放射線エネルギーを除去する。なお、放射線像変換パネル13への光源19からの光の照射は次にパネル13を使用する前に行なわれればよい。

本発明の放射線像変換方法において、被写体の放射線透過像を得る場合に用いる被写体を照射するための放射線としては、上記蛍光体がこの放射

線の照射を受けた後、さらに上記電磁波で励起された時に輝光を示しうるものであればいかなる放射線であってもよく、たとえば、X線、電子線、紫外線など一応によく知られている放射線を用いることができる。また、被検体の放射線像を得る場合に直接に被検体から発せられる放射線は、同様に上記蛍光体に吸収されて輝光のエネルギー源となるものであればいかなる放射線であってもよく、その例としては γ 線、 α 線、 β 線などの放射線を挙げることができる。

上記のようにして被写体もしくは被検体からの放射線を吸収した蛍光体を励起する電磁波の光源としては、400nm～550nm(ただし、550nmは含まない)の波長領域にバンドスペクトル分布をもつ光を放射する光源のほかに、He-Cdレーザー(441.6nm)、Arイオンレーザー(457.9、488.0、514.5nm等)などの単一波長の光を放射する光源を使用することもできる。特にレーザー光は、単位面積当たりのエネルギー密度の高いレーザービームを

放射線像変換パネルに照射することができるため本発明において用いる励起用光源として好ましい。特に好ましいレーザー光はA r イオンレーザー光である。A r イオンレーザー光は、その発振波長が本発明に用いられる蛍光体の輝励起スペクトルのピーク波長に近い、レーザー光の出力が大きいパネルからの蛍光（輝励光）の読み出し操作が短縮できるなどの利点をもっている。

また、放射線像変換パネルに残存している放射線エネルギーを除去するための光源としては、上記蛍光体の励起波長領域に含まれる光を少なくとも放射する光源が用いられる。たとえば、上記光源のほかに、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、水銀ランプ、および高圧ナトリウムランプなどを使用することができる。

次に、本発明の放射線像変換方法に用いられる輝励性蛍光体について説明する。

本発明に使用される輝励性の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体は、390nm

付近に高輝度の蛍光（輝励光）を示すものであるが、その輝励起スペクトルにおいて、500nmの励起波長における蛍光強度が600nmの励起波長における蛍光強度よりも大きいことが要求される。

上記のような輝励起スペクトルを有する二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体は、たとえば、二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体（BaFBr:Eu²⁺）の製造の際において、臭素を上記化学量論量よりも多く導入する（BaFBr:Eu²⁺1モルに対し、Brを1グラム当量より多く導入することにより得ることができる。その一例として、次のような従来公知の製造方法を用い、臭素の導入量を化学量論量よりも多くすることにより製造することができる。

すなわち、所定量の弗化バリウムおよび三価のユーロビウム化合物、さらに化学量論量より多い量のハロゲン化バリウム（ただし、弗化バリウムは含まない）を主成分とする蛍光体原料を用いて

蛍光体原料混合物を調製した後、この蛍光体原料混合物を焼成し、次いで所望により粉碎、分級などを行なう。なお、上記の蛍光体原料混合物を均一な混合物として得るためには、この混合物を水系分散物として調製するのが好ましく、この場合にはその分散物を乾燥したのち、上記の焼成を行なう。

本発明の放射線像変換方法に用いられる蛍光体の一例として、BaFBr:0.001Eu²⁺1モル当り0.525モルのBaBr₂を用いて、上記の製造方法によって製造された二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体は、第2図の（a）に示すような輝励起スペクトルを有する。

第2図の（a）は、上記のようにして製造された蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、波長の異なる光エネルギーを与えた時の390nmの蛍光波長において放射される蛍光の強度変化を示すスペクトル（輝励起スペクトル）である。すなわち、横軸に励起波長をとり、縦軸に相対蛍光強度をとってある。第2図の（a）から

明らかのように、500nmの励起波長において蛍光強度はピークを有し最大となるが、一方600nmの励起波長においてはわずかに肩が現われているだけである。

なお、第2図の（c）は、従来公知の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体の輝励起スペクトルとしてよく知られているスペクトルである。すなわち、BaFBr:0.001Eu²⁺1モル当り0.5モルのBaBr₂を用いて、同様の製造方法によって製造された二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体の輝励起スペクトルを示すものである。

導入した臭素量が異なる二種の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体における上述のような輝励起スペクトルの相違は、おそらく、第2図においてスペクトル（a）を有する本発明の放射線像変換方法に用いられる蛍光体がBr過剰の状態であるのに対し、スペクトル（c）を有する蛍光体は、Br不足の状態であることによるものと考察される。すなわち、後者においては、蛍

光体を製造するための焼成工程において呉漆が弗素よりも蒸発しやすいために、スペクトル(c)を有する蛍光体は、Br不足の状態であると推察される。さらに詳しくいえば、スペクトル(c)を示す蛍光体においては、二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体の母体であるBaFBrの結晶内部に生じたBr⁻イオンの空格子点が発色中心(color center)を作り、このBr⁻空格子点に捕えられた電子によって蛍光(輝光)が生じるが、一方スペクトル(a)を有する本発明に用いられる蛍光体においては、蛍光体の製造時にBrを過剰に導入することによって着色中心がBr⁻空格子点からF⁻空格子点に替わりこのF⁻空格子点に捕えられた電子を介して蛍光が生じると考えられる。

本発明の放射線像変換方法に使用される二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体は、上記の蛍光体に限られるものではなく、500nmの励起波長における発光強度が600nmの励起波長における発光強度よりも大きい輝光励起

蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。

結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。

塗布液における結合剤と輝光性蛍光体との混合比は、通常1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ばれる。

次に、この塗布液を支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。この塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、支持体上への蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の膜厚は、一般に50乃至500μmである。

支持体としては、従来の放射線写真法における増感紙(または増感スクリーン)の支持体として用いられている各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔

スペクトルを有するものであればいかなる組成式を有するものであってもかまわない。ただし、呉漆の導入量は、BaFBr:0.001Eu²⁺1モル当り1.1グラム当量を越えない範囲であることが好ましい。また、呉漆の50%未満を塩素および/または沃素で置換することもできる。

本発明の放射線像変換方法において、上記二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体は放射線像変換パネルに含有された形態で用いられる。放射線像変換パネルは、前述のように、実質的に支持体と、この支持体上に設けられた上記蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる蛍光体層とから構成される。

上記の構成を有する放射線像変換パネルは、たとえば、次に述べるような方法により製造することができる。

まず上記輝光性蛍光体粒子と結合剤とを適当な溶剤(たとえば、低級アルコール、塩素原子含有炭化水素、ケトン、エステル、エーテル)に加え、これを十分に混合して、結合剤溶液中に輝光性

などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジコート紙などを挙げることができる。

なお、支持体の蛍光体層が設けられる側の表面には、接着性付与層、光反射層、光吸収層などが設けられていてもよい。

さらに、蛍光体層の支持体に接する側とは反対側の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられていてもよい。透明保護膜に用いられる材料の例としては、酢酸セルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンを挙げることができる。透明保護膜の膜厚は、通常約3乃至20μmである。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

[実施例1]

弗化バリウム(BaF₂) 75.4gおよび臭化バリウム(BaBr₂・2H₂O) 336.6gを、アルミナ乳鉢を用いて30分間充分に調

合し、この混合物を150℃の温度で2時間加熱した。生成した弗化臭化バリウムに、酸化ユーロビウム (Eu_2O_3) 0.352gを臭化水素酸 (HBr : 47重量%)に溶かした溶液を添加し十分に混練した。得られた懸濁液を130℃の温度で2時間減圧乾燥した後、高純度アルミナ製自動乳鉢を用いて1時間粉碎混合して、弗化臭化バリウムと臭化ユーロビウムとからなる蛍光体原料混合物を調製した。なお、この蛍光体原料混合物は、 $\text{Ba}1.005\text{FBr}1.01:0.001\text{Eu}$ で表わされる化学量論量を有するものであった。

この蛍光体原料混合物100gを取り、石英ボートに充填し、これをチューブ炉に入れて焼成を行なった(一次焼成)。焼成は、3重量%の水素ガスを含む窒素ガスを300ml/分の流速で流しながら900℃の温度で2時間かけて行なった。焼成が完了した後、一次焼成物を炉外に取り出して冷却した。

次に、一次焼成物をアルミナボールミルを用いて20時間粉碎した後、再び石英ボートに充填し

てチューブ炉に入れ二次焼成を行なった。焼成は、一次焼成と同様に水素ガスを含む窒素ガスを流しながら、600℃の温度で2時間行なった。二次焼成後、焼成物を炉外に取り出し冷却して、粉末状の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体を得た。

次に、得られた蛍光体を用いて以下のようにして放射線像変換パネルを製造した。

蛍光体粒子と線状ポリエスエル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを添加し、さらに硝化度11.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体粒子を分散状態で含有する分散液を調製した。次に、この分散液に硝酸トリクレジル(可塑剤)、n-ブタノール、メチルエチルケトンを添加したのち、プロベラミキサーを用いて十分に攪拌混合して、蛍光体粒子が均一に分散し、かつ結合剤と蛍光体との混合比が1:20(重量比)、粘度が25~35PS(25℃)の塗布液を調製した。

次いで、ガラス板上に置いた二酸化チタン練り込みポリエチレンテレフタレート(支持体、厚み

: 250μm)の上に塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から100℃に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。このようにして、支持体上に層厚が200μmの蛍光体層を形成した。

そして、この蛍光体層の上にポリエチレンテレフタレートの透明フィルム(厚み: 12μm、ポリエステル系接着剤が付与されているもの)を接着剤層側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

[実施例2]

実施例1において、臭化バリウム ($\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 350.0gを導入すること以外は、実施例1の方法と同様な操作を行なうことにより、弗化臭化バリウムと臭化ユーロビウムとからなる蛍光体原料混合物を調製した。なお、この蛍

光体原料混合物は、 $\text{Ba}1.005\text{FBr}1.05:0.001\text{Eu}$ で表わされる化学量論量を有するものであった。

次いで、実施例1の方法と同様な焼成および粉碎処理を行なうことにより粉末状の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体を得た。

次に、この蛍光体を用いて実施例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

[比較例1]

実施例1において、臭化バリウム ($\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 333.3gを導入すること以外は、実施例1の方法と同様な操作を行なうことにより、弗化臭化バリウムと臭化ユーロビウムとからなる蛍光体原料混合物を調製した。なお、この蛍光体原料混合物は、 $\text{BaFBr}:0.001\text{Eu}$ で表わされる化学量論量を有するものであった。

次いで、実施例1の方法と同様な焼成および粉碎処理を行なうことにより粉末状の二価のユーロ

ビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体を得た。

次に、この蛍光体を用いて実施例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

[比較例2]

実施例1において、臭化バリウム ($\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 316.8gを導入すること以外は、実施例1の方法と同様な操作を行なうことにより、弗化臭化バリウムと臭化ユーロビウムとからなる蛍光体原料混合物を調製した。なお、この蛍光体原料混合物は、 $\text{BaO} \cdot 0.975 \text{Eu} \cdot \text{Br}_2 \cdot 0.001 \text{Eu}$ で表わされる化学量論量を有するものであった。

次いで、実施例1の方法と同様な焼成および粉碎処理を行なうことにより粉末状の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体を得た。

次に、この蛍光体を用いて実施例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層および透明保護膜から構成された放射線像変換

パネルを製造した。

上記のようにして得られた各々の蛍光体の輝度励起スペクトルを第2図に示す。

第2図は、蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち直ちに400nm～900nmの波長領域の光で励起した時の、390nmの発光波長における輝度励起スペクトルを示す。また、第2図には、X線を照射後24時間放置(温度25℃)した以外は同一条件で測定した輝度励起スペクトルも示す。すなわち、

a: 実施例1および実施例2の蛍光体におけるX線照射直後の輝度励起スペクトル、

b: 実施例1および実施例2の蛍光体におけるX線を照射して24時間後の輝度励起スペクトル

c: 比較例1および比較例2の蛍光体におけるX線照射直後の輝度励起スペクトル、および、

d: 比較例1および比較例2の蛍光体におけるX線を照射して24時間後の輝度励起スペクトルをそれぞれ示している。

第2図から明らかなように、本発明の放射線像

変換方法に用いられる、500nmの励起波長における発光強度が600nmの励起波長における発光強度よりも大きい輝度励起スペクトルを有する蛍光体(実施例1および2の蛍光体)は、その輝度励起スペクトルが殆ど経時変化を起ささない。一方、500nmの励起波長における発光強度が600nmの励起波長における発光強度よりも小さい輝度励起スペクトルを有する蛍光体(比較例1および2の蛍光体)は、その輝度励起スペクトルが著しい経時変化を起した。

次に、上記のようにして得られた各々の放射線像変換パネルに、以下に記載する逆行性(フェーディング)現象試験、感度試験、および残像の浮き上がり試験を行ない、それにより放射線像変換方法についての評価を行なった。

(1) 逆行性(フェーディング)現象試験

放射線像変換パネルに管電圧80KVpのX線を照射した後直ちに、先読み操作($1 \times 10^{-3} \text{J/cm}^2$ のエネルギー強度のA r イオンレーザー光(514.5nm)で励起)における輝度発光の

光量、および本読み操作($2.4 \times 10^{-2} \text{J/cm}^2$ のエネルギー強度のA r イオンレーザー光で励起)における輝度発光の光量を測定し、その光量比(本読み/先読み)を計算した。また、X線照射して24時間放置(25℃の温度下)後、同様に先読み操作および本読み操作における輝度発光の光量をそれぞれ測定し、その光量比を求めた。

得られた結果を第1表に示す。

第1表

	X線照射直後	24時間後
実施例1	17.0	17.2
比較例2	16.0	16.7

(2) 感度試験

放射線像変換パネルに管電圧80KVpのX線を照射した後、A r イオンレーザー光(514

5 nm)で励起して、パネルの感度を測定した。
得られた結果を第2表に示す。

第2表

相対感度(%)	
実施例1	120
実施例2	120
比較例1	100

(3) 残像の浮き上がり試験

放射線像変換パネルに、管電圧80KVpのX線を照射した後、Arイオンレーザー光(514.5 nm)を10line/mmの走査密度で走査して蛍光体粒子を励起し、輝度発光を得た。さらに、このパネルに輝度発光強度を初期値の 10^{-3} ~ 10^{-5} まで低下させるだけの一定量の白色蛍光灯を照射して、残存しているX線エネルギーを除去した。そして、このパネルを25℃の温度下で7

2時間放置した後、再びArイオンレーザー光で走査して輝度発光強度を測定した。

得られた結果を第3表に示す。第3表は、各放射線像変換パネルの輝度発光強度の初期値に対する比率で表示されている。

第3表

	消去時	72時間後
実施例1	1×10^{-3}	1×10^{-3}
実施例2	1×10^{-3}	1×10^{-3}
比較例1	1×10^{-3}	5×10^{-3}
比較例2	5×10^{-3}	5×10^{-3}

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の放射線像変換方法の概略を示す説明図である。

11:放射線発生装置

12:被写体

13:放射線像変換パネル

14:光源

15:光電変換装置

16:画像再生装置

17:画像表示装置

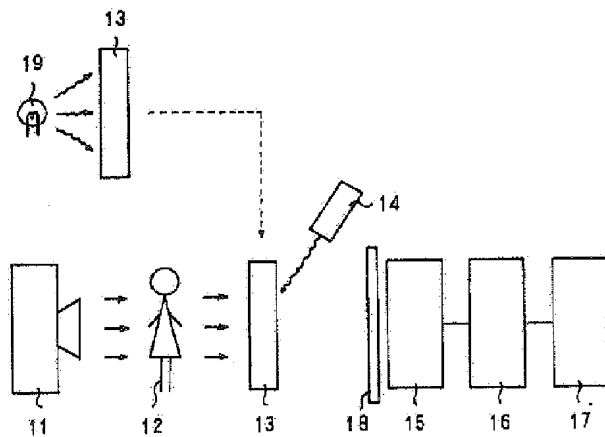
18:フィルター

19:ノイズ除去用光源

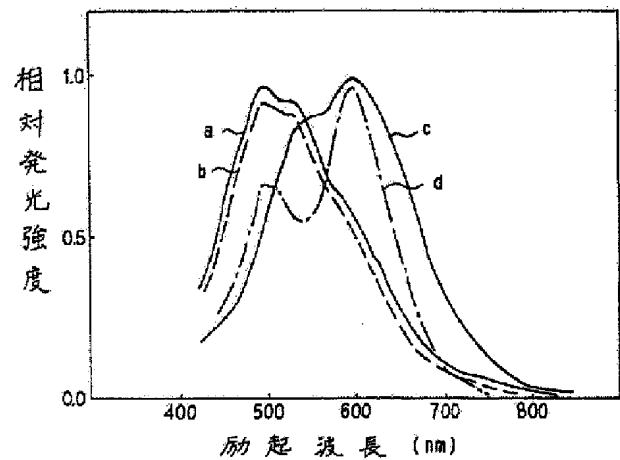
第2図は、本発明の放射線像変換方法に用いられる蛍光体の輝度励起スペクトルおよびその経時変化(スペクトルa、b)、並びに比較のための蛍光体の輝度励起スペクトルおよびその経時変化(スペクトルc、d)を示す図である。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 柳川泰男



第1図



第2図

手続補正書

昭和59年×月×日

特許庁長官 岩村和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許第218394号

2. 発明の名称 放射線変換方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ
住 所 (520) 村上写真フィルム株式会社
フリガナ
氏 名 (名称) 代表者 大 西 賢

4. 代 理 人

住 所 東京都新宿区四谷2-ノミツヤ四谷ビル8階
電 (358) 1798/9
氏 名 (7467) 弁護士 加 川 泰 男

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補 正 の 内 容

別紙の通り

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正致します。

補正前

補正後

(1) 21頁16行目 光エネルギーを

→ 光エネルギーを蓄積されたエネルギーのうちのほんの一部を読み出すためのごく弱い光量(〜6 μJ/cm²)を

以上

特許庁

58.4.1

出願第2